

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-114922

Int. Cl. ⁴ :	C 07 C	27/12 39/04 49/10 //B 01 J 27/02
Sequence Nos. for Office Use:	7457-4H 7188-4H 6750-4G	
Filing No.:	Sho 60[1985]-252856	
Filing Date:	November 13, 1985	
Publication Date:	May 26, 1987	
No. of Inventions:	1 (Total of 4 pages)	
Examination Request:	Not filed	

METHOD FOR MAKING PHENOL, ACETONE AND METHYL ETHYL KETONE

Inventors:	Minoru Yamamoto 6-2-7 Wakamiya Ichihara
	Kenji Yoshino 2-1-406 Nirenokidai 3261 Asahigaoka Chiba
	Toshiki Sasaki 4-4 Tatsumidaihigashi Ichihara
	Takehisa Mizuno 4-4 Tatsumidaihigashi Ichihara

Applicant

Dainippon Ink and Chemicals, Inc
3-35-58 Sakashita
Sakabashiku, Toko

Agent:

Katsutoshi Takahashi, patent
attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claim

Method for making phenol, acetone, and methyl ethyl ketone, characterized by involving a process for forming sec-butylbenzene hydroperoxide by liquid phase reaction of sec-butylbenzene by molecular oxygen-containing gas in the presence of cumene or cumene hydroperoxide; a process of concentrating the reaction product solution of mainly sec-butylbenzene hydroperoxide and cumene hydroperoxide; then a process of subjecting the concentrated solution to a decomposition reaction in the presence of an acidic catalyst for converting the above sec-butylbenzene hydroperoxide and cumene hydroperoxide into phenol, acetone, and methyl ethyl ketone.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention concerns a novel useful method for the manufacture of phenol, acetone and methyl ethyl ketone, more specifically concerns method for the manufacture of phenol, acetone, and methyl ethyl ketone by liquid phase oxidation of sec-butylbenzene in the presence of cumene or cumene hydroperoxide by co-oxidation of sec-butylbenzene and cumene the decomposition.

The phenol is used as raw material for phenolic resins or various phenol derivatives for basic products of chemical industries. On the other hand, acetone and methyl ethyl ketone are used as solvents, methyl ethyl ketone is especially used for coating solvents.

Prior art and problems to be solved by the invention

According to prior art, sec-butylbenzene is oxidized to obtain sec-butylbenzene hydroperoxide (hereafter referred to S-HPO), then this S-HPO is subjected to a decomposition reaction in the presence of an acidic catalyst to obtain phenol and methyl ethyl ketone as disclosed in the literature (Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 48[1973]-80524 and Sho 51[1976]-133239; JCS, 2076-2077 (1949)).

In making phenol and methyl ethyl ketone from sec-butylbenzene as shown above, two processes are involved, i.e., first a process of oxidation of sec-butylbenzene to S-HPO, then a process of breaking down the S-HPO in the presence of an acidic catalysts to obtain the two target compounds.

However, the first step of the oxidation reaction is slow, thus highly concentrated S-HPO cannot be obtained in a short period of time, and a drawback is the formation of the byproduct acetophenone in large quantities.

The i-butylbenzene present in a minute amount in the sec-butylbenzene is quite poisonous to the oxidation reaction rate.

Yet, the sec-butylbenzene and i-butylbenzene have essentially the same boiling point, thus their separation is difficult, and the formation of a small amount of i-butylbenzene in the sec-butylbenzene preparation cannot be avoided.

Considering the difficulties in the prior art, we have attempted the following:

- ① The sec-butylbenzene oxidation rate is increased by performing the oxidation in the presence of cumene, which has a high oxidation rate, to accelerate the oxidation of sec-butylbenzene to be the same as cumene.
- ② Breaking the dependence of the S-HPO formation rate on the i-butylbenzene content in sec-butylbenzene. This also done by co-oxidation of sec-butylbenzene and cumene.
- ③ Reduction of the byproduct acetophenone formation. Presence of cumene was effective.

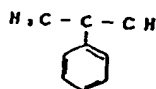
Means to solve the problems

Next, we further developed the above facts and discovered that when S-HPO is formed by liquid phase oxidation of sec-butylbenzene by molecular oxygen-containing gas in the presence of cumene or cumene hydroperoxide, the sec-butylbenzene oxidation rate is high with a reduced formation of the byproduct acetophenone, while the oxidation rate is not affected by the i-butylbenzene content in the raw material sec-butylbenzene. Thus, the present invention is attained.

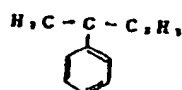
Namely, the present invention provides a method for producing phenol, acetone and methyl ethyl ketone, characterized by involving a process for forming S-HPO by a liquid phase reaction of sec-butylbenzene by molecular oxygen-containing gas in the presence of cumene or cumene hydroperoxide; a process of concentrating the reaction product solution of mainly S-HPO and cumene hydroperoxide; then a process of subjecting the concentrated solution to a decomposition reaction in the presence of an acidic catalyst for converting the above S-HPO and cumene hydroperoxide into phenol, acetone, and methyl ethyl ketone.

First, the oxidation of cumene and sec-butylbenzene proceeds as shown below:

Provided that



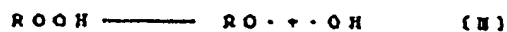
or



is R,



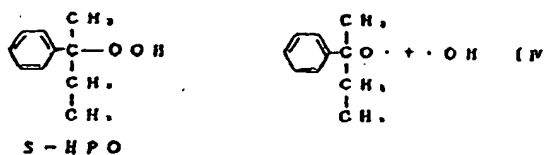
At this time, the ROOH formed in the equation (I) undergoes the following decomposition as side reaction:



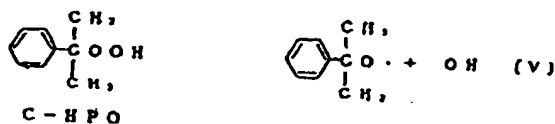
Now, provided cumene hydroperoxide is C-HPO, this is due to the higher C-HPO formation rate than S-HPO.

Also, the big difference between S-HPO and C-HPO is in the fact that the thermal stability of the byproduct formed by the equation (III) is entirely different.

Namely,

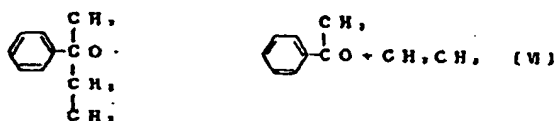


β -methylcumyloxy radical



cumyloxy radical

The β -methylcumyloxy radical is very unstable and undergoes the following decomposition to acetophenone



On the other hand, cumyloxy radical is stable, and provided this radical is $\text{RO}\cdot$, following reaction proceeds:



The rate-determining step of the oxidation reaction seems to be the hydrogen abstraction from RH as shown in the equation (I).

It can postulated that if the hydrogen abstraction reaction of RH, i.e., sec-butylbenzene, is performed at the stable C-HPO decomposition product, not at the unstable S-HPO decomposition product, S-HPO formation rate becomes high.

As a result of a further study taking this point into account, we have discovered that in the "cumene method," when the sec-butylbenzene oxidation is carried out in the presence of C-HPO concentrate as a reaction aid or the sec-butylbenzene oxidation is carried out in the presence of cumene which becomes C-HPO when oxidized, the S-HPO yield can be increased, and in the process, the oxidation rate is high with reduced byproduct acetophenone formation with no effect

of i-butylbenzene that is present as a minute impurity in the raw material sec-butylbenzene, resulting in a reaction process with a very high oxidation rate.

In addition, when no separation of S-HPO and C-HPO occurs, the oxidation reaction solution (concentrate) obtained is subjected to decomposition reaction in the presence of an acidic catalyst, the desired phenol, acetone, and methyl ethyl ketone can be obtained.

Next, the method of the present invention is explained in further detail. It is desirable that the oxidation reaction is carried out using a molecular oxygen-containing gas under pressure above the ambient pressure. The higher the pressure, the faster the acceleration of the oxidation reaction, while the pressure is preferably 1-20 kg/cm².

At a lower reaction temperature, the selectivity for S-HPO is higher, but the reaction rate decreases. On the other hand, as the reaction temperature increases, the decomposition of C-HPO and S-HPO increases, and industrially, the temperature range of 90-145°C is preferred.

The C-HPO concentrate which is a reaction aid in this oxidation reaction is a concentrate of the oxidation reaction product in the conventional cumene method, usually with a C-HPO content about 65-85 wt%. The amount of its addition should be a C-HPO concentration of 5-60 wt%, preferably 5-30 wt% in the oxidation reaction solution (concentrate).

In the case of the co-oxidation of cumene and sec-butylbenzene, the percentage of cumene (between the cumene and sec-butylbenzene) is preferably above 50 wt%, more preferably between 30-70 wt%.

In this case, first cumene is oxidized to C-HPO, then S-HPO is formed.

The reaction time of this oxidation reaction should be 0.5-10 h, preferably 1-3 h.

With an increased reaction percentage, the selectivity for S-HPO decreases, thus in terms of selectivity, a reduced reaction percentage seems to be desirable, but this will result in reduced yield per unit volume of the reactor, thus the reaction percentage 5-20% is preferred.

The molecular oxygen-containing gas may be pure oxygen or oxygen mixed with an inert gas, while air can be used favorably.

After the oxidation reaction, the reaction product solution contains 3-15 wt% S-HPO, 10-65 wt% C-HPO, unreacted starting material, byproducts, etc. By vacuum distillation, the starting material sec-butylbenzene or cumene can be removed from the reaction product solution.

As a result, concentration can be done to 30-70 wt% of the original liquid.

Next, the concentrate is subjected to the decomposition reaction. By this reaction, S-HPO is converted to phenol and methyl ethyl ketone and C-HPO to phenol and acetone.

The decomposition reaction can be carried out in a conventional manner in various organic solvents in the presence of an inorganic acid or acidic material such as hydrogen fluoride, boron fluoride, nitric acid, hydrochloric acid, etc., or ion-exchanged solid catalysts.

After this decomposition reaction, the reaction product solution is separated from the catalyst, freed from low boiling components such as solvent by distillation and distilled to separate phenol and acetone and methyl ethyl ketone to obtain products.

Application examples

Next, the present invention is explained in further detail with application examples. Unless stated otherwise, % is by weight.

Application Example 1

Into a 1-L reactor, air was blown into a mixture of 134 g sec-butylbenzene and 600 g cumene at 120°C and the reaction was performed under a pressure of 5 kg/cm²G for 4 h.

During the oxidation reaction, 2% sodium hydroxide aqueous solution was added to prevent the reaction system from becoming acidic.

This oxidation reaction yielded 108 g C-HPO and 14.9 g S-HPO.

Gas chromatography showed 91% for selectivity of S-HPO.

Next, the oxidation reaction product solution was concentrated in vacuo at 10 mm Hg to recover sec-butylbenzene and cumene and to obtain 180 g concentrate containing 60% C-HPO and 8.3% S-HPO.

In a 250-mL glass reactor, 100 g acetone and 30 g of the above concentrate were cooled below 50°C, while 0.1 g sulfuric acid was added and heated for 30 min for decomposition of both the hydroperoxides.

As a result, both peroxides of C-HPO and S-HPO were completely decomposed, giving phenol, acetone and methyl ethyl ketone in yields of 95% each.

Application Example 2

Into a 1-L reactor, air was blown to 600 g cumene at 120°C, and the reaction was performed under a pressure of 5 kg/cm² for 3 h to obtain 15% C-HPO, which was then concentrated in vacuo at 10 mm Hg to obtain a C-HPO concentrate (C-HPO 72.3%, cumyl alcohol 9.7%, acetophenone 2.0%, cumene 18.0%).

In a 500-mL titanium reactor, 100 g of the above concentrate was treated with 300 g sec-butylbenzene, blown with air and the reaction was performed under a pressure of 5 kg/cm² for 4 h at a temperature of 120°C.

The composition analysis of the reaction product solution showed 75.2 g C-HPO and 34.2 g S-HPO. The sec-butylbenzene reaction rate was 10%, and the selectivity for S-HPO 92%.

Next, the oxidation reaction product solution was heated in vacuo at 10 mm Hg until the bottom part reached 50°C to remove the light fractions such as sec-butylbenzene and cumene to obtain 150.5 g concentrate containing 50% C-HPO and 22.7% S-HPO.

Then, a mixture of 100 g acetone and 30 g of this concentrate was cooled with ice.

After addition of 0.1 g hydrochloric acid, the mixture was heated at 50°C for 30 min for decomposition of both peroxides.

Both peroxides of C-HPO and S-HPO were completely decomposed, giving phenol, acetone and methyl ethyl ketone in yields of 94.2% each.

The sec-butylbenzene used in this example contained 1.4% i-butylbenzene.

Comparative Example 1

In a 1-L reactor, 73.4 g sec-butylbenzene were blown with air and the reaction was performed under a pressure of 5 kg/cm² for 4 h at a temperature of 120°C, with formation of 17.6 g S-HPO and S-HPO concentration of 2.9%.

The reaction further continued for 10 h with the formation of 58.7 g S-HPO and S-HPO concentration of 8.0%.

When the reaction was further continued for 14 h, 11.2% S-HPO was formed, and in terms of reacted sec-butylbenzene, the selectivity for S-HPO was 72%.

The sec-butylbenzene used in this example contained 1.4% i-butylbenzene.

Effects of the invention

(1) By the presence of C-HPO or cumene that forms C-HPO when oxidized, in the sec-butylbenzene oxidation reaction, the S-HPO yield is increased with a reduced formation of byproducts, leading to increased final yields of phenol and methyl ethyl ketone.

(2) The oxidation rate of sec-butylbenzene to S-HPO is high. Even when using sec-butylbenzene containing 1.4% i-butylbenzene, this oxidation rate is high.

(3) The target decomposition products acetone and methyl ethyl ketone can be easily separated by distillation.

(4) Cumene and C-HPO are available inexpensively in direct connection to the means of phenol synthesis by the cumene process.

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-114922

⑪ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)5月26日
 C 07 C 27/12 350 7457-4H
 39/04 7457-4H
 49/10 7188-4H
 // B 01 J 27/02 6750-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 フェノールとアセトンおよびメチルエチルケトンとの製造法

⑯ 特 願 昭60-252856

⑰ 出 願 昭60(1985)11月13日

⑱ 発 明 者 山 本 実 市原市若宮6-2-7
 ⑱ 発 明 者 吉 野 健 司 千葉市朝日ヶ丘町3261番地 にれの木台2-1-406
 ⑱ 発 明 者 佐 々 木 俊 樹 市原市辰巳台東4丁目4
 ⑱ 発 明 者 水 野 武 久 市原市辰巳台東4丁目4
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

フェノールとアセトンおよびメチルエチルケトン
 との製造法

2. 特許請求の範囲

クメンまたはクメンヒドロペルオキシドの存在下に、
 sec-ブチルベンゼンを分子状酸素含有ガスにより液相酸
 化させて sec-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドを生成
 せしめる工程と、次いで該 sec-ブチルベンゼンヒドロペ
 ルオキシドとクメンヒドロペルオキシドとを主体とする反
 応生成液を濃縮せしめる工程と、しかるのちこの濃縮液を
 酸性触媒の存在下に分解反応させることにより、上記した
 sec-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドおよびクメンヒ
 ドロペルオキシドをフェノールとアセトンおよびメチルエ
 チルケトンとに転化せしめる工程とから成ることを特徴と
 する、フェノールとアセトンおよびメチルエチルケトンと
 の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規にして有用なる、フェノールとアセトンお
 よびメチルエチルケトンとを製造する方法に関し、さらに
 詳細には、sec-ブチルベンゼンとクメンとの共酸化など

による、つまりクメンまたはクメンヒドロペルオキシドの
 存在下に sec-ブチルベンゼンを液相酸化させ、分解させ
 ることによるフェノールとアセトンおよびメチルエチルケ
 トンとの製造法に関する。

そのうち、フェノールはフェノール樹脂の製造用原料と
 して、あるいは化学工業の基礎製品を得るための各種フェ
 ノール誘導体の製造用原料として利用されるし、他方、ア
 セトンおよびメチルエチルケトンは溶媒として、とくにメ
 チルエチルケトンは燃料用溶媒として利用される。

(従来の技術および発明が解決しようとする問題点)

sec-ブチルベンゼンを酸化させて sec-ブチルベンゼ
 ンヒドロペルオキシド(以下、これをS-HPOと略記す
 る。)を得、次いでこのS-HPOを酸性触媒の存在下で
 分解反応に供することによってフェノールとメチルエチル
 ケトンとを調製する方法は文献上、公知の技術となっている
 (特開昭48-80524号公報、特開昭51-133239号
 公報およびJ.C.S. 2076~2077(1949))。

ところで、このようにして sec-ブチルベンゼンからフ
 エノールおよびメチルエチルケトンとを調製するにさいし
 ては、従来は専ら、まず sec-ブチルベンゼンを酸化させ
 てS-HPOを得る工程と、次いでこのS-HPOを酸性
 触媒の存在下で分解させて両目的化合物を得る工程との二

BEST AVAILABLE COPY

つの工程から成っている。

ところが、第一段目の酸化反応の速度が小さいために、短時間では高濃度のS-HPOが得られなく、副生成物としてアセトフェノンが多量に生成するという欠点があった。

また、sec-ブチルベンゼン中の微量の不純物であるi-ブチルベンゼンの含有量によってこの酸化反応速度が大きく影響を受けるという欠点もあった。

これらのsec-ブチルベンゼンとi-ブチルベンゼンとは沸点が殆ど同一である処から分離が困難であって、どうしてもsec-ブチルベンゼンの調製時に少量副生成するなどの問題点がある。

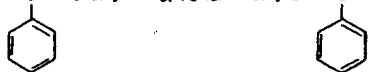
そこで、まず本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点ないしは問題点の存在に鑑みて、

- ① sec-ブチルベンゼンの酸化速度を何らかの方法で大きくすべきこと、それには酸化速度の大きいクメンを共存せしめること、つまりこうすることによってクメンと同様にsec-ブチルベンゼンの酸化を速めるようにすること、
- ② S-HPOの生成速度が原料sec-ブチルベンゼン中のi-ブチルベンゼン含有量に依存するという関係を打ち破ること、このためにもsec-ブチルベンゼンとクメンとの共酸化に依ること、

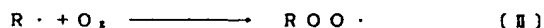
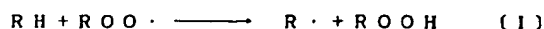
しめる工程とから成る、フェノールとアセトンおよびメチルエチルケトンの製造法を提供しようとするものである。

ここにおいて、まずクメンとsec-ブチルベンゼンとの酸化は、それぞれ次のように進行する。

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ または $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ を



Rとすると、



そのさい、(I)式において生成したROOHが次のように分解して行くという副反応が起こることになる。



いま、クメンヒドロペルオキシドをC-HPOとすれば、S-HPOよりもC-HPOの生成速度の方が大きいということである。

また、S-HPOとC-HPOとの大きな相違点は、(III)式の反応で生成する副生成物の熱安定性が全く異なるという点にある。

つまり、

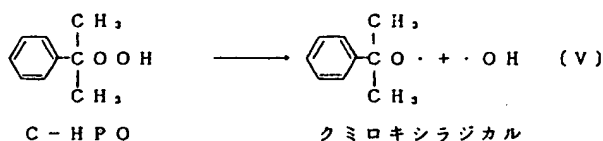
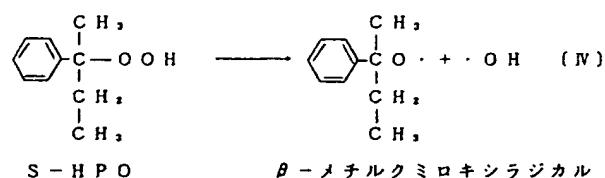
- ③ 副生成物たるアセトフェノンの量を減少せしめること、このためにもクメンを共存せしめるのが有効であることを

をつきとめた。

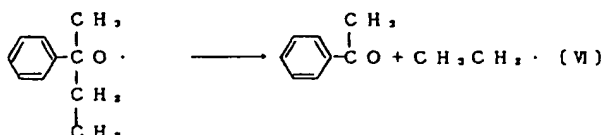
(問題点を解決するための手段)

次いで、本発明者らは上述した事実を更に発展させて、sec-ブチルベンゼンをクメンまたはクメンヒドロペルオキシドと共に分子状酸素含有ガスにより液相酸化させてS-HPOを生成せしめるようにするときは、このsec-ブチルベンゼンの酸化速度が大きくなり、副生成物アセトフェノンの量も少なくなり、かかる酸化速度が、原料sec-ブチルベンゼン中のi-ブチルベンゼンの濃度に影響されないことを見出し、集大成させて本発明を完成させるに至った。

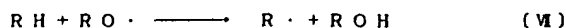
すなわち、本発明はクメンまたはクメンヒドロペルオキシドの存在下に、sec-ブチルベンゼンを分子状酸素含有ガスにより液相酸化させてS-HPOを生成せしめる工程と、次いで該S-HPOとクメンヒドロペルオキシドとを主体とする反応生成液を濃縮せしめる工程と、しかるのちこの濃縮液を酸性触媒の存在下に分解反応に供することにより、該S-HPOおよびクメンヒドロペルオキシドをフェノールとアセトンおよびメチルエチルケトンとに転化せ



β -メチルクミロキシラジカルはそれ自体極めて不安定である処から、さらに次のように分解してアセトフェノン



他方、クミロキシラジカルは安定であり、このラジカルを $\text{RO} \cdot$ で示すとき、次のような反応を進めることができる。



特開昭62-114922 (3)

酸化反応の律速段階は前掲された(1)式で示されているRHよりの水素引き抜きにあると言われている。

これは、sec-ブチルベンゼンなるRHの水素引き抜きを、安定性のよくないS-HPOの分解生成物で行わずに、安定性のよいC-HPOの分解生成物で行えば、S-HPOの生成速度は一段と大きくなるものと推測される。

こうした点から、本発明者らは鋭意研究を進めた結果、"クメン法"におけるC-HPO濃縮物を反応助剤として共存させることにより、当該sec-ブチルベンゼンの酸化反応を進行せしめるか、あるいは酸化させればC-HPOとなるクメンの共存下に当該sec-ブチルベンゼンの酸化反応を進行せしめるときは、S-HPOの収率を高めることもできるし、そのさい、酸化速度が大きくなり、副生成物たるアセトフェノンの生成も少なく、しかも、原料sec-ブチルベンゼン中の微量不純物たる1-ブチルベンゼンの量に影響を受けることもないような、極めて好都合な酸化反応速度をもった反応方式が得られることを見出すに及んだ。

加えて、ここに得られた酸化反応液(濃縮液)よりS-HPOとC-HPOとを何ら分離することなく、酸性触媒の存在下に分解反応を行って目的とするフェノールとアセトンおよびメチルエチルケトンとを収得しようという反応

方式が得られることを見出すに及んだ。

次に、本発明方法を更に詳述することになると、酸化反応は分子状酸素含有ガスを用いて大気圧以上の加圧下で行われるのが望ましく、圧力が高いほど酸化反応は促進されるが、1~20 kg/cm²Gなる範囲が好適である。

酸化反応の温度としては低いほどS-HPOへの選択率は向上するものの、反応速度が低下することになるし、逆に反応温度が高くなるとC-HPOおよびS-HPOの分解が増大することになるので、90~145℃なる範囲内が工業上は好適である。

この酸化反応における反応助剤であるC-HPO濃縮物は、通常のクメン法における酸化反応生成物の濃縮物であって、一般には65~85重量%程度のC-HPO含有率のものであるが、その添加量としては酸化反応液(濃縮液)中のC-HPO濃度が5~60重量%、好ましくは5~30重量%となる範囲内の量であるのが適当である。

クメンとsec-ブチルベンゼンとを共酸化する場合には、これらクメンとsec-ブチルベンゼンとの比率としてはクメンが50重量%以上が望ましく、30~70重量%となる範囲内が好適である。

この場合には、先にクメンが酸化されてC-HPOが生成し、次にS-HPOが生成することになる。

この酸化反応の反応時間としては0.5~10時間、好ましくは1~3時間なる範囲内が適当である。

原料の反応率を高くするとS-HPOへの選択率が低下することになるので、選択率の点からすれば、反応率を低く抑えるのが望ましいものの、反応器容積当りの収量が低下することになるので、反応率は5~20%なる範囲内が好適である。

分子状酸素含有ガスとしては純酸素、または酸素と不活性ガスとの混合物が使用でき、空気の使用が好適である。

この酸化反応後における反応生成液は3~15重量%のS-HPO、10~65重量%のC-HPO、未反応の原料成分および副生成物などを含んでいるが、該反応生成液を減圧下に蒸留して未反応の原料成分たるsec-ブチルベンゼンまたはクメンを除去せしめる。

この結果、蒸留前の液の30~70重量%まで濃縮されることになる。

次いで、かくして得られた濃縮液は分解反応に供されることになるが、それによってS-HPOをフェノールとメチルエチルケトンとに、他方のC-HPOをフェノールとアセトンとに、それぞれ転化せしめるわけである。

この分解反応は、この種の反応に用いられている公知慣用の方法、つまり常法に従って実施すればよく、各種の有

機溶媒中で、ふっ化水素、ふっ化酸素、または硫酸もしくは塩酸の如き鉱酸などの無機酸類ないしは酸性物質、あるいはイオン交換型固体酸触媒の存在下に行われる。

この分解反応後の生成液は、触媒を分離せしめたのち、蒸留により溶媒などの軽沸成分を除き、次いで精留によって目的物たるフェノールとアセトンおよびメチルエチルケトンとを分離せしめて製品とする。

(実施例)

次に、本発明を実施例および比較例により一層具体的に説明するが、以下において%は特に断りのない限り、すべて重量%を意味するものとする。

実施例1

sec-ブチルベンゼンの134gおよびクメンの600gを1ℓの反応器に仕込み、120℃で空気を吹き込んで5 kg/cm²Gの圧力にて4時間反応を行った。

かかる酸化反応中は、2%水酸化ナトリウム水溶液を反応系が飽えず酸性にならないように加えながら酸化を行った。

酸化反応後において、C-HPOの108gとS-HPOの14.9gとが生成していた。

ガスクロマトグラフィーにより求めたS-HPOへの選択率は91%であった。

次いで、この酸化反応生成液を真空度10 mmHgなる減圧下に sec-ブチルベンゼンとクメンとを回収して C-HPO が60%で、かつ S-HPO が8.3%なる濃縮液180gを取得した。

しかるのち、内容積が250 mlなるガラス製反応容器にアセトンの100gと上記濃縮液の30gとを採取して50℃以下に冷却しながら0.1gの硫酸を添加し、30分間加熱して両ヒドロペルオキシドの分解反応を行った。

その結果、C-HPOおよびS-HPOなる両ペルオキシドは完全に分解反応しており、ここからのフェノール、アセトンおよびメチルエチルケトンの収率はそれぞれ95%であった。

実施例2

クメンの600gを1ℓの反応器に仕込み、120℃で空気を吹き込み、5 kg/cmGで3時間反応して15%のC-HPOを得、次いで真空度10 mmHgで濃縮してC-HPO濃縮物(C-HPO=72.3%、クミルアルコール=9.7%、アセトフェノン=2.0%およびクメン=16.0%)を得た。

しかるのち、上記濃縮液の100gを内容積が500 mlなるチタン製反応容器に仕込み、さらに sec-ブチルベンゼンの300gをも仕込み、反応温度120℃で空気

を吹き込んで5 kg/cmGなる压力下に4時間酸化反応を行った。

反応生成液の組成分析により、C-HPOの75.2gおよびS-HPOの34.2gが含有されていた。sec-ブチルベンゼンの反応率は10%であり、S-HPOへの選択率は92%であった。

次いで、この酸化反応生成液を真空度が10 mmHgなる減圧下に底部温度50℃まで加熱して sec-ブチルベンゼンおよびクメンなる軽沸分を除き、C-HPO含有率が50%で、かつS-HPO含有率が22.7%なる濃縮液150.5gを取得した。

しかるのち、アセトンの100gとこの濃縮液の30gとを採取して氷冷した。

ここへ塩酸の0.1gを添加して50℃で30分間加熱を行い、両ペルオキシドを分解反応せしめた。

このさい、C-HPOおよびS-HPOなる両ペルオキシドは完全に分解反応しており、ここからのフェノール、アセトンおよびメチルエチルケトンの収率は94.2%であった。

なお、本例で使用された sec-ブチルベンゼン中には1.4%のi-ブチルベンゼンが含有されていた。

比較例1

sec-ブチルベンゼンの734gを1ℓの反応器に仕込み、120℃で空気を吹き込み、5 kg/cmGにて4時間反応せしめた。その結果、S-HPOの17.6gが生成し、このS-HPO濃度は2.9%であった。

反応を更に継続させて10時間反応を行った処、S-HPOの収量は58.7gとなり、そのさいのS-HPO濃度は8.0%であった。

さらに反応を継続させて14時間反応せしめた処、11.2%のS-HPOが生成し、反応した sec-ブチルベンゼンに対してS-HPOの選択率は72%であった。

なお、原料 sec-ブチルベンゼン中のi-ブチルベンゼン量は1.4%であった。

(発明の効果)

本発明の効果は、たとえば次の如きものである。

- (1) C-HPO、または酸化してこのC-HPOになるクメンの共存状態により、sec-ブチルベンゼンの酸化反応におけるS-HPOの収率が向上し、しかも副生成物も減少すること。したがって、最終のフェノールとメチルエチルケトンの収率が向上すること、
- (2) sec-ブチルベンゼンのS-HPOへの酸化速度が大きくなること。とくに、i-ブチルベンゼンを1.4%含

有している sec-ブチルベンゼンを用いる場合であっても、この酸化速度は大きいこと、

- (3) 目的とする分解反応生成物たるアセトンおよびメチルエチルケトンは蒸留により容易に分離し取得できること、および
- (4) クメンまたはC-HPOはいずれも、現存のクメン法フェノール合成の手段と直結して安価に入手できること、などである。

代理人 弁理士 高橋 勝利